



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.X.1962 (P 99 861)

Pierwszeństwo: _____

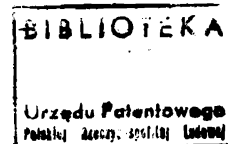
Opublikowano: 25.II.1966

Kl. 12 o, 5/03

MKP C 07 e

31/22

UKD



Współtwórcy wynalazku: dr inż. Jerzy Myszkowski, mgr inż. Kazimierz Kozłowski, doc. dr Antoni Zbigniew Zieliński

Właściciel patentu: Politechnika Szczecińska, Szczecin (Polska)

Sposób prowadzenia hydrolizy epichlorohydryny glicerynowej do gliceryny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia hydrolizy alkalicznej epichlorohydryny glicerynowej do gliceryny znacznie ułatwiający jej prawidłowy przebieg przy jednoczesnym obniżeniu kosztów inwestycyjnych i ruchowych.

Hydroliza alkaliczna epichlorohydryny glicerynowej do gliceryny jest reakcją ogólnie znaną i szeroko stosowaną w przemyśle produkującym glicerynę syntetyczną metodą chlorowania propylenu do chlorku allilu, chlorohydroksylowania chlorku allilu do dwuchlorohydryny glicerynowej i hydrolizy tej ostatniej w pierwszym stopniu do epichlorohydryny a następnie do gliceryny. Reakcja ta natrafia na trudności technologiczne, dla pokonania których trzeba stosować uciążliwe zabiegi.

Epichlorohydryna jest słabo rozpuszczalna w wodzie, toteż jej hydroliza w roztworze homogenicznym pod ciśnieniem atmosferycznym jest możliwa tylko przy zastosowaniu daleko posuniętego rozcieńczenia. Dla wyodrębnienia gliceryny otrzymanej za pomocą tego sposobu konieczne jest następne odparowanie dużych ilości wody, co pociąga za sobą znaczne podwyższenie kosztów produkcji.

Podwyższenie rozpuszczalności gliceryny można uzyskać przez ogrzewanie roztworu pod podwyższonym ciśnieniem do temperatury przekraczającej znacznie 100°C. Wymaga to zastosowania kosztownej aparatury ciśnieniowej, a jednocześnie wzrost stężenia substratów reakcji w roztworze alkaliów

2

i epichlorohydryny powoduje wytwarzanie się dużej ilości poligliceryn jako produktów ubocznych procesu.

5 Prowadzenie procesu hydrolizy pod ciśnieniem atmosferycznym przy zastosowaniu takich proporcji reagentów, przy których epichlorohydryna pozostaje częściowo nierozpuszczona, jest niekorzystne, ponieważ na granicy fazy organicznej i roztworu wodnego szybkość reakcji zasadniczej jest niewielka, a jednocześnie staje się łatwiejsze powstawanie polikondensatów (poligliceryn i smół) na tejże granicy faz, zwłaszcza że roztwór alkaliczny jest wówczas stężony.

15 Okazało się, że wprowadzenie epichlorohydryny pod postacią rozdrobnionych pęcherzyków pary przez bełkotkę porowatą pod powierzchnię roztworu alkalicznego (zawierającego rozpuszczony węgiel sodowy lub potasowy z ewentualnym dodatkiem wodorotlenku sodowego lub potasowego) w temperaturze wrzenia pozwala na szybkie prowadzenie hydrolizy na granicy fazy wodnej i gazowej, przy czym tendencja do polikondensacji produktów hydrolizy jest znacznie ograniczona. Proces przebiega szczególnie korzystnie, jeśli pary epichlorohydryny 25 wprowadzać pod postacią mieszaniny z parą wodną o składzie azeotropowym lub przy nadmiarze pary wodnej. Można w ten sposób uzyskać roztwory surowej gliceryny w dobrym gatunku, o stężeniu ograniczonym tylko rozpuszczalnością czynnika alkalicznego w wodzie. 30

Przykład I. Do wrzącego pod chłodnicą zwrotną roztworu 30 części wagowych węglanu sodowego (w przeliczeniu na sól bezwodną) w 100 częściach wagowych wody wprowadza się przez 5 bełkotkę porowatą ze szkła spiekanego o średnicy porów 40 do 220 mikronów 50 części wagowych epichlorohydryny pod postacią pary z szybkością około 1 mola na litr roztworu i godzinę. Otrzymuje się roztwór zawierający 48 części wagowych gliceryny, 32 części wagowe chlorku sodowego i 117 części wagowych wody oraz niewielkie ilości innych, nieistotnych domieszek. Z roztworu reakcyjnego w czasie procesu wydziela się dwutlenek węgla, który uchodzi przez chłodnicę zwrotną.

Przykład II. Do wrzącego pod chłodnicą zwrotną roztworu jak w przykładzie I wprowadza się 50 części wagowych epichlorohydryny pod postacią pary zmieszanej z 20 częściami wagowymi pary wodnej z szybkością około 5 moli epichlorohydryny na litr roztworu i godzinę. Otrzymuje się roztwór zawierający 48 części wagowych gliceryny, 32 części wagowe chlorku sodowego i 120 części wagowych wody oraz niewielkie ilości innych, nieistotnych domieszek. Przebieg reakcji nie różni się 25 poza tym od opisanego w przykładzie I.

Przykład III. Do wrzącego pod chłodnicą zwrotną roztworu 35 części wagowych węglanu potasowego (w przeliczeniu na sól bezwodną) w 35 30 częściach wagowych wody wprowadza się jak w przykładzie II 50 części wagowych epichlorohydryny zmieszanej z 20 częściami wagowymi pary wodnej z szybkością około 5 moli epichlorohydryny na litr roztworu i godzinę. Otrzymuje się roztwór za-

wierający 48 części wagowych gliceryny, 37 części wagowych chlorku potasowego i 55 części wagowych wody oraz niewielkie ilości innych, nieistotnych domieszek. Przebieg reakcji nie różni się poza 5 tym od opisanego w przykładzie I.

Przykład IV. Do reaktora napełnionego produktem reakcji utrzymywanym w temperaturze wrzenia wprowadza się w sposób ciągły od góry 10 roztwór 40 części węglanu sodowego i 15 części wodorotlenku sodowego (w przeliczeniu na substancję bezwodną) w 200 częściach wagowych wody, a od dołu przez bełkotkę porowatą jak w przykładzie I wprowadza się pary epichlorohydryny w ilości 100 15 części wagowych z 34 częściami wagowymi pary wodnej. Nadmiar cieczy zawartej w reaktorze odprowadza się w sposób ciągły do dodatkowego naczynia, gdzie w ciągu około 1 godziny następuje dokończenie reakcji. Wydajność otrzymanej gliceryny przekracza 96%, a poligliceryny i smoły praktycznie 20 nie powstają.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia hydrolizy epichlorohydryny glicerynowej do gliceryny w alkalicznym roztworze wodnym, **znamienny tym**, że epichlorohydrynę w postaci pary wprowadza się przez bełkotkę porowatą do roztworu alkalicznego, przy czym roztwór utrzymuje się w temperaturze wrzenia.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pary epichlorohydryny przed wprowadzeniem do roztworu alkalicznego miesza się z parą wodną.